

冷冻处理凹凸棒黏土对 PVA/APT 纳米复合膜性能的影响

陈文娟^{1,2} 徐继香^{1,2} 汪 琴¹ 王爱勤¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:以聚乙烯醇(PVA)和经过不同时间冷冻处理的凹凸棒黏土(APT)为原料,采用溶液-流延成膜法,制备了PVA/APT纳米复合膜,通过红外光谱、XRD和SEM对纳米复合膜的结构和形貌进行了表征,并对复合膜的力学性能及耐水性能进行了测试。结果表明,与未冷冻处理APT相比,经冷冻处理后APT的棒晶可以更好的分散在PVA基体中,纳米复合膜的力学性能和耐水性有明显提高。其中,以冷冻处理16 h APT制备的纳米复合膜性能最优,其拉伸强度、断裂延伸率和耐水性分别提高了17.4%、25.4%和19.2%。

关键词:聚乙烯醇; 凹凸棒黏土; 冷冻处理; 纳米复合膜; 性能

中图分类号: TQ325

文献标识码: A

文章编号: 1001-1625(2011)05-0995-05

Effects of Freeze Treated Attapulgite on Properties of PVA/APT Nanocomposite Films

CHEN Wen-juan^{1,2} XU Ji-xiang^{1,2} WANG Qin¹ WANG Ai-qin¹

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Poly(vinyl alcohol)/attapulgite (PVA/APT) nanocomposite films containing freeze process treated APT were prepared using film-casting method. The microstructures of the nanocomposite films were investigated using SEM, FTIR and XRD. The mechanical properties and water resistance of the nanocomposite films were also tested. The experimental results indicate that frozen APT can be dispersed better in PVA matrix than APT not treated by freeze process, thus mechanical properties and water-resistance of the nanocomposite films have been significantly improved. When adding APT with freeze treated 16 h, the nanocomposite film has optimum performances. The tensile strength, elongation at break and water resistance have an increase of 17.4%, 25.4% and 19.2%, respectively.

Key words: poly(vinyl alcohol); attapulgite; freeze process; nanocomposite film; property

1 引言

聚乙烯醇(PVA)是一种水溶性的合成高分子材料,由于具有独特的强力粘接性、耐油性、耐溶剂性、优良的成膜性、气体阻绝性和透光性等性能,被广泛应用于纺织、食品、医药、建筑、木材加工、造纸和印刷等领域^[1]。PVA分子中含有羟基,由于强的亲水性用其制备的膜材料还存在耐水性和机械性能差等不足。近年

基金项目:江苏省重大创新载体建设项目(No. BY2010012);江苏省凹土资源利用重点实验室开放基金(HPK201001)

作者简介:陈文娟(1986-),女,硕士研究生,主要从事功能高分子材料方面的研究。

通讯作者:王爱勤, E-mail: aqwang@licp.cas.cn

来,聚合物/黏土纳米复合材料因可显著改善机械性能、阻隔性能、耐水性能和热稳定性等,在聚合物材料改性方面已引起人们的广泛关注^[2]。采用 PVA 与蒙脱土和二氧化硅等进行复合^[3-4],可进一步改善膜的综合性能。

凹凸棒黏土(APT)是一种含水富镁铝的层状硅酸盐矿物,具有特殊纳米棒状晶体结构,已在复合材料的改性研究中得到应用^[5-10]。但天然 APT 常伴有石英和碳酸盐等杂质,同时较强的氢键和静电作用力,使天然 APT 的棒晶多以棒晶束的形式存在^[5],从而限制了 APT 独特性能的应用。APT 的冻融处理被认为是一种有效的解离棒晶聚集体的方法^[11]。本实验采用冷冻和提纯处理过的 APT 制备了 PVA/APT 纳米复合膜,并对复合膜的力学性能和耐水性能进行了测试。

2 实 验

2.1 主要原料

聚乙烯醇(PVA 型号 17-99):兰州新西部维尼纶有限公司;凹凸棒黏土(APT):江苏玖川纳米材料科技有限公司,使用前对辊过 200 目。

2.2 冷冻处理 APT 的制备

在 500 r/min 下,将 APT 搅拌 1 h 制成 10% 的悬浮液,250 目筛网过滤,除去石英砂等杂质后放入-18 ℃ 的冰箱中,分别冷冻 4 h、8 h、16 h 和 24 h 后取出自然解冻 24 h,然后高速离心分离,取上层部分在 105 ℃ 烘 4 h 后磨粉过 200 目,得到不同冷冻时间处理的 APT,分别标记为 FAPT4、FAPT8、FAPT16 和 FAPT24,未经冷冻处理的原土标记为 FAPT0。

2.3 PVA/APT 纳米复合膜的制备

将一定量的 APT 按固液比 1:20 加入到蒸馏水中,3000 r/min 搅拌 1.5 h 配置成悬浮液。在搅拌下将 PVA 加入到蒸馏水中,升温使其溶解,制成 10% 的溶液,之后在 90 ℃ 时加入 PVA 质量分数 4% 的 APT 悬浮液,3000 r/min 搅拌 2 h,然后超声 30 min 后取适量溶液于水平洁净的玻璃板上流涎成膜,室温干燥 24 h 后揭膜,在 80 ℃ 的烘箱中干燥 4 h,备用。制备的 PVA/APT 纳米复合膜分别标记为 PVA/FAPT0、PVA/FAPT4、PVA/FAPT8、PVA/FAPT16 和 PVA/FAPT24。

2.4 耐水性能测试

试样先在 60 ℃ 烘干 10 h,称重(质量 W_0),浸入一定量的蒸馏水中 24 h,取出后 60 ℃ 烘干 6 h,称重(质量 W)。材料的耐水性用膜的水溶失重率 MLF (mass loss fraction of film)来表示, MLF 值越低耐水性能越好。计算公式为:

$$MLF = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100$$

2.5 机械性能测试

电子万能试验机: CMT4202 型深圳市新三思材料检测有限公司,拉伸速率为 10 mm/min,温度为 23 ℃,试样尺寸为 10 cm × 10 mm。

2.6 表征

红外光谱通过红外光谱仪(Thermo Nicolet, NEXUS, TM)测定,采用溴化钾压片制备样品;X 射线衍射仪采用 XPert PRO 型,荷兰 PANalytical 公司;表面形貌用扫描电子显微镜(JSM-5600LV, JEOL 公司)观测,样品测试前经喷金处理。

3 结果与讨论

3.1 红外光谱分析

FAPT0、FAPT16、PVA 膜、PVA/FAPT0 和 PVA/FAPT16 纳米复合膜的红外光谱如图 1 所示。由图 1 可见,经过冷冻处理 16 h 后的 FAPT16 与 FAPT0 相比,除在 1657 cm^{-1} 处的矿物结晶水特征峰位移至 1661 cm^{-1}

处外,其它吸收峰无明显变化,这说明冷冻过程可以改变 APT 中的结晶水。APT 与 PVA 复合后 APT 中 3618 、 3550 、 1201 和 1032 cm^{-1} 的特征吸收峰消失^[12], APT 中 985 cm^{-1} 处 Si-O 伸缩振动峰在复合膜中位移至 981 cm^{-1} 处,同时 APT 中 1657 cm^{-1} 对应的矿物结晶水特征峰在复合膜中位移至 1661 cm^{-1} 处,而 PVA 中 1580 、 1147 cm^{-1} 处吸收峰变弱。PVA 中有羟基,冷冻处理后的 APT 也有表面硅羟基,红外光谱的以上变化,说明 APT 与 PVA 之间发生了相互作用。同时 PVA/FAPTO 与 PVA/FAPT16 复合膜相比,也仅仅表现为矿物结晶水特征峰的不同,吸收峰明显变弱同时有一定位移。该结果说明冷冻过程因改变 APT 中的结晶水而影响纳米复合膜的性能。

3.2 SEM 分析

APT 的棒晶结构有许多微孔,经搅拌制浆过程,水分子可通过毛细作用进入 APT 的微孔中,同时也可渗入棒晶束的孔隙中。经冷冻后水相结冰,因体积膨胀而松解棒晶束,因而有利于棒晶束的解离^[11]。不同冷冻时间 APT 的 SEM 如图 2 所示。由图 2 可见,经冷冻处理的样品,棒晶束堆积较为松散,而且单根棒晶直径最小可以达到 100 nm 以下,可以作为一维纳米材料使用,但不同冷冻时间处理对于棒晶束的分散性无明显影响。

PVA 膜、PVA/FAPTO、PVA/FAPT4 和 PVA/FAPT16 纳米复合膜的 SEM 如图 3 所示。由图 3 可见,PVA 膜表面平整光滑,但加入 APT 后纳米复合膜都有凹凸不平的表面形貌,纳米级的 APT 棒晶杂乱的分布在复合膜中,而且经冷冻处理 APT 制备的纳米复合膜,棒晶分散的更均匀,这有利于纳米复合膜综合性能的改善。

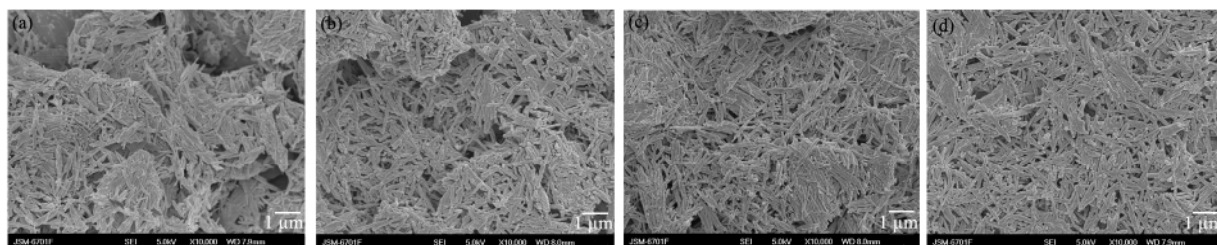


图 2 不同冷冻时间处理 APT 的 SEM 照片 ($\times 10000$) (a) FAPTO; (b) FAPT4; (c) FAPT8; (d) FAPT16

Fig. 2 SEM images of APT treated with different freeze time ($\times 10000$)

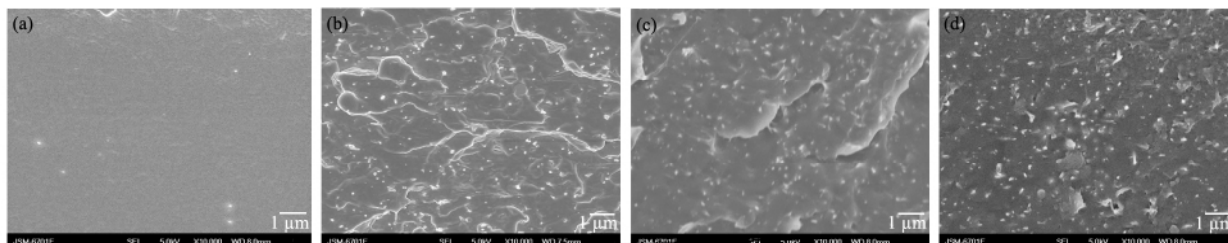


图 3 PVA 膜及 PVA/FAPT 纳米复合膜的 SEM 照片 ($\times 10000$)

(a) PVA; (b) PVA/FAPTO; (c) PVA/FAPT4; (d) PVA/FAPT16

Fig. 3 SEM images of PVA film and PVA/APT nanocomposite films ($\times 10000$)

3.3 XRD 分析

FAPTO、FAPT16、PVA 膜、PVA/FAPTO 和 PVA/FAPT16 纳米复合膜的 XRD 分析如图 4 所示。由图 4 可

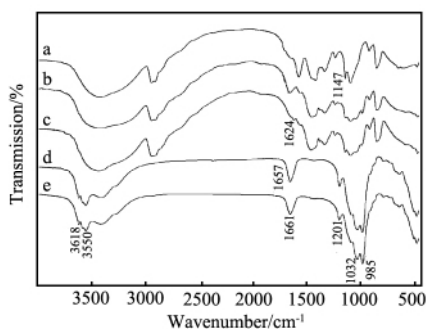


图 1 (a) PVA; (b) PVA/FAPTO; (c) PVA/FAPT16; (d) FAPTO 和 (e) FAPT16 的红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of (a) PVA; (b) PVA/FAPTO; (c) PVA/FAPT16; (d) FAPTO and (e) FAPT16

见,凹凸棒石的特征峰出现在 $2\theta = 8.46^\circ$ 处^[13], 26.74° 是石英的特征峰, PVA 膜的特征峰出现在 $2\theta = 19.58^\circ$ 处。当 PVA 与 APT 复合制备成 PVA/APT 纳米复合膜后,复合膜中出现凹凸棒石的特征峰, PVA 膜的特征峰没有发生位移,这说明 APT 的加入并未改变 PVA 的晶型。经冷冻处理 16 h 后,由于棒晶束的部分解离和经制浆提纯处理过程, APT 中凹凸棒石含量增加,使得凹凸棒石特征峰强度增加,石英峰降低,因而在相同添加量下, PVA/FAPT16 纳米复合膜中的凹凸棒石特征峰也明显增强。

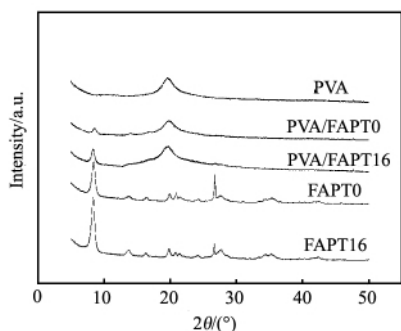


图 4 FAPT0、FAPT16 粉末、PVA 膜、PVA/FAPT0 和 PVA/FAPT16 纳米复合膜的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of FAPT0, FAPT16, PVA, PVA/FAPT0 and PVA/FAPT16 nanocomposite films

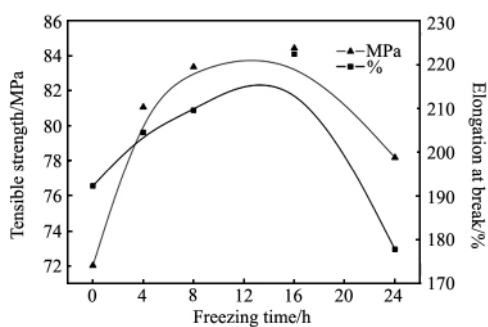


图 5 不同冷冻时间处理的 APT 对复合膜力学性能影响

Fig. 5 Effect of APT treated with different freeze time on mechanical properties of nanocomposite films

3.4 复合膜的力学性能

图 5 为不同冷冻时间处理 APT 对纳米复合膜力学性能的影响曲线。随着冷冻处理时间的延长,纳米复合膜的力学性能呈现先升高后降低的趋势,其中,冷冻处理时间为 16 h 时纳米复合膜的力学性能最优。拉伸强度由 72 MPa 上升到 84.5 MPa,提高了 17.4%;断裂伸长率由 177% 上升到 222%,提高了 25.4%。这是因为冷冻处理后 APT 的棒晶束相对更容易解离,与 PVA 复合时可更均匀的分散在 PVA 基体中,形成更多的复合点,从而增强了纳米复合膜的力学性能。冷冻处理时间为 24 h 时纳米复合膜的力学性能反而下降,其原因有待深究。

3.5 复合膜的耐水性能

图 6 为不同冷冻时间处理 APT 对纳米复合膜耐水性能的影响。耐水性的变化趋势与复合膜力学性能的变化基本一致, MFL 的最小值出现在冷冻时间为 16 h 时,此时的水溶失重率为 7.31%,与没有冷冻处理 APT 相比降低了 19.2%。可能的原因仍与棒晶在 PVA 纳米复合膜中的分散状况有关。APT 棒晶分散性能好,水溶失重率下降,其耐水性增强。

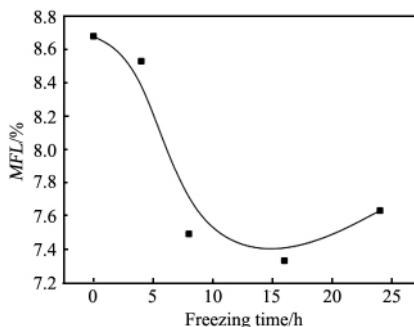


图 6 不同冷冻时间处理的 APT 对复合膜耐水性影响

Fig. 6 Effect of APT treated with different freeze time on water resistance of nanocomposite films

4 结 论

(1) 经冷冻处理的 APT 棒晶束堆积较为松散。冷冻过程可以改变 APT 中的结晶水,从而影响纳米复合膜的性能。当 PVA 与 APT 复合制备成 PVA/APT 纳米复合膜后, PVA 膜的特征峰没有发生位移,说明 APT 的加入并未改变 PVA 的晶型;

(2) 与未冷冻处理的 APT 相比,经不同时间冷冻处理的 APT 与 PVA 复合制备的纳米复合膜,其力学性能和耐水性都有很大提高,冷冻处理时间为 16 h 时纳米复合膜的性能最优。其拉伸强度、断裂延伸率和耐水性分别提高了 17.4%、25.4% 和 19.2%。

参 考 文 献

- [1] 王 婧,苑会林,马沛岚,等. 聚乙烯醇薄膜的生产及应用现状与展望[J]. 塑料 2005 34(2):12-17.
- [2] Abd A S ,El-Din H ,El-Naggar A. Electron beam synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol) /montmorillonite nanocomposites [J]. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006 102(2) : 1129-1138.
- [3] Adoor S G ,Sairam M ,Manjeshwar L S ,et al. Sodium montmorillonite clay loaded novel mixed matrix membranes of poly(vinyl alcohol) for pervaporation dehydration of aqueous mixtures of isopropanol and 1 4-dioxane [J]. *J. Membr. Sci.* 2006 285(1-2) : 182-195.
- [4] 孟祥胜,王 鹏,毛桂洁. 聚乙烯醇/纳米二氧化硅复合薄膜的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程 2007 23(1) : 133-136.
- [5] 高 翔,毛立新,马军朋,等. 凹凸棒土表面改性及其对聚丙烯力学性能的影响[J]. 塑料 2004 33(3) : 34-39.
- [6] 敏世雄,王 芳,许伟义,等. 原位化学氧化接枝聚合法制备 PANI/AMTES-ATP 复合材料[J]. 硅酸盐通报 2009 29(2) : 370-376.
- [7] 张启卫,章永化,周文富,等. 改性凹凸棒土填充硬质 PVC 的制备与性能研究[J]. 中国塑料 2002 16(9) : 49-52.
- [8] 吴键儒,戴羚玲,陈大俊. 聚氨酯(PU) /凹凸棒土(AT) 原位复合材料制备及表征[J]. 化工新型材料 2009 37(7) : 56-58.
- [9] 戴羚玲,吴键儒,陈大俊. 酚醛树脂/凹凸棒土纳米复合材料的制备与表征[J]. 塑料工业 2010 38(5) : 15-19.
- [10] 王文娟,姚 超,丁永红. 聚吡咯/凹凸棒土纳米复合材料的制备及结构表征[J]. 化工进展 2009 28(9) : 1613-1616.
- [11] Chen J ,Jin Y L ,Qian Y H ,et al. A new approach to efficiently disperse aggregated palygorskite into single crystals via adding freeze process into traditional extrusion treatment [J]. *IEEE Trans. Nanotech.* 2010 9(1) : 6-10.
- [12] Gionis V ,Kacandes G H ,Kastritis I D ,et al. On the structure of palygorskite by mid- and near-infrared spectroscopy [J]. *Am. Mineral.* 2006 91(7) : 1125-1133.
- [13] 郑茂松,王爱勤,詹庚申. 凹凸棒黏土应用研究[M]. 北京: 化学工业出版社 2007.

• 信 息 •

美研发出非结晶新型碳结构材料

据美国物理学家组织网 10 月 11 日报道,碳是宇宙中储量占第四的一种元素,其有几种同素异形体,最常见的两种单质是高硬度的金刚石和柔软滑腻的石墨。现在,美国科学家们制造出了一种新形式的碳,其应付超强压力的能力让金刚石“自愧弗如”。该突破性发现将发表于《物理评论快报》杂志。

斯坦福大学的毛温迪(音译)和其研究生林宇(音译)领导的科研团队与卡内基研究所地球物理实验室的科学家们共同做出了这项发现。他们让碳的一种——玻璃碳承受 40 万倍的大气压力,制造出了这种新的碳的同素异形体。玻璃碳于上世纪 50 年代才被首次合成,其兼具玻璃、陶瓷和石墨烯的一些特质,应用范围很广。

科学家们发现,新形式的碳在一个方向上能经受 130 万倍的大气压力,在其他方向上能承受 60 万倍的大气压力。除了金刚石之外,没有其他物质能承受如此大的压力,这表明,这种新的碳的同素异形体的确很坚硬。

然而,与金刚石和其他形式的碳晶体不同的是,这种新材料是一种非结晶的物质,这意味着它的结构缺乏晶体的长距离有序性。如果这种非结晶的、超硬的碳的同素异形体各个方向的硬度一样的话,其潜能优势比金刚石还强。金刚石的硬度主要取决于晶体的取向。

卡内基研究所地球物理实验室的主任罗素·赫姆利说:“最新发现将有很多应用领域。科学家们或能据此制造出高压研究所需要的超硬铁砧以及其他超致密、超硬的新材料。”